

⑬ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑪ DE 3334209 A1

② Aktenzeichen: P 33 34 209.1  
② Anmeldetag: 22. 8. 83  
④ Offenlegungstag: 4. 4. 85

⑤ Int. Cl. 9:  
C07 C 69/716  
C 07 C 69/738  
C 11 D 1/88  
C 11 D 3/20

DE 3334209 A1

⑦ Anmelder:  
Henkel KGaA, 4000 Düsseldorf, DE

⑦ Erfinder:  
Krause, Horst-Jürgen, Dr., 4000 Düsseldorf, DE;  
Sung, Eric, Dr., 4019 Monheim, DE

Erfindungsbereich

⑥ Ketocarbonsäureester und ihre Verwendung als schaumarme Tenside

Die neuen Ester entsprechen der allgemeinen Formel



In der R einen geradkettigen unsubstituierten Alkyl- oder Alkenylrest mit 4-16 C-Atomen, R' einen Phenylrest oder die Gruppe  $R-CH_2$  und R'' die Gruppe  $-(CH_2-CH_2-O)_nCH_3$  bedeuten, wobei n den Betrag 5-20 annehmen kann.  
Die Herstellung der Substanzen erfolgt durch Umesterung eines ohne Hilfe von Lösungsmittel gewonnenen Kondensationsproduktes aus 2 Mol Fettsäuremethylester ( $R' = R-CH_2$ ) oder aus Fettsäuremethylester und Benzoesäuremethylester ( $R' = \text{Phenyl-}$ ) mit einem Alkohol ( $R'' = OH$ ).

DE 3334209 A1

BEST AVAILABLE COPY

22.09.83

Patentanmeldung

D 6908

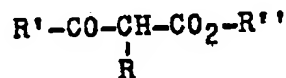
- 8 -

3334209  
HENKEL KGaA  
ZR-FE/Patente

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Ketocarbonsäureester der Formel I

5



I,

10 in der R einen geradkettigen unsubstituierten Alkyl- oder Alkenylrest mit 4 bis 16 C-Atomen, R' einen Phenylrest oder die Gruppe R-CH<sub>2</sub>- und R'' die Gruppe -(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-)<sub>n</sub>CH<sub>3</sub> bedeuten, wobei n einen Mittelwert ganzer Zahlen darstellt und einen Betrag zwischen 5 und 20 aufweist.

15 2. Ketocarbonsäureester nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R einen geradkettigen unsubstituierten Alkylrest mit 4 bis 8 C-Atomen und R' die Gruppe R-CH<sub>2</sub>- bedeuten.

20 3. Ketocarbonsäureester nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Carbonsäureteil durch Kondensation von Fettsäuremethylestergemischen hergestellt wurde.

25 4. Ketocarbonsäureester nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R' die Gruppe C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> bedeutet.

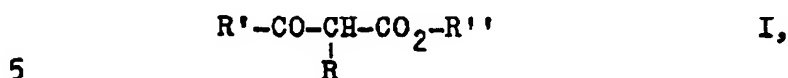
5. Ketocarbonsäureester nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß n zwischen 8 und 14 liegt.

30

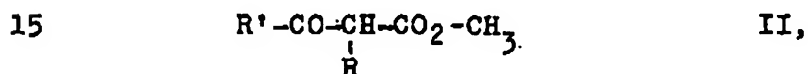
...

BEST AVAILABLE COPY

6. Verfahren zur Herstellung von Ketocarbonsäureestern  
der Formel I



in der R einen geradkettigen unsubstituierten Alkyl-  
oder Alkenylrest mit 4 bis 16 C-Atomen, R' einen  
Phenylrest oder die Gruppe R-CH<sub>2</sub>- und R'' die Gruppe  
-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>CH<sub>3</sub> bedeuten, wobei n einen Mittelwert  
ganzer Zahlen darstellt und einen Betrag zwischen 5  
und 20, vorzugsweise zwischen 8 und 14 aufweist, durch  
Umesterung eines Kondensationsproduktes der Formel II



das aus zwei Mol Fettsäuremethylester (R'=R-CH<sub>2</sub>-) oder  
aus Fettsäuremethylester und Benzoesäuremethylester  
(R'=Phenyl) hergestellt worden ist, mit einem Alkohol  
R''-OH.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß  
entweder

25

- a) R einen geradkettigen Alkylrest mit 4 bis 8  
C-Atomen und R' die Gruppe R-CH<sub>2</sub>- bedeuten, oder
- b) das Kondensationsprodukt II aus Fettsäuremethylester-  
estergemischen hergestellt wurde, oder
- c) R' die Gruppe C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> bedeutet,

30

und das Kondensationsprodukt II in Abwesenheit von  
Lösungsmittel hergestellt wurde.

8. Verwendung der Ketocarbonsäureester nach Ansprüchen 1  
bis 5 als schaumarme Tenside.

22.09.83

- 3 -  
4000 Düsseldorf, den 16. September 1983  
Henkelstraße 67

3334209  
HENKEL KGaA  
Zr-FE/Patente  
Dr. Ha/Rk

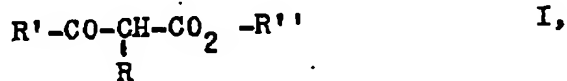
P a t e n t a n m e l d u n g  
D 6908

"Ketocarbonsäureester und ihre Verwendung als schaumarme  
Tenside"

Seit der Einführung der ersten synthetischen Tenside vor  
5 etwa 50 Jahren sind nicht nur die produzierten und ver-  
wendeten Mengen derartiger Substanzen stark gewachsen,  
auch die Zahl der Anwendungsgebiete hat sich in ungeahn-  
tem Maße vermehrt und wächst noch weiter. Verbunden damit  
werden an die Eigenschaften der Tenside immer neue An-  
10 forderungen gestellt, so daß auch heute, trotz der großen  
Zahl der inzwischen entwickelten Produkte, noch immer Be-  
darf nach neuen, für spezielle Zwecke besser geeigneten  
Typen besteht.

15 Die vorliegende Erfindung steht im Zusammenhang mit der  
Suche nach neuen Tensiden mit verbesserten Eigenschaften.  
Es wurde gefunden, daß bestimmte neue  $\beta$ -Ketocarbonsäure-  
ester gute oberflächenaktive Eigenschaften besitzen und  
sich vorzüglich als schaumarme Tenside verwenden lassen.

20 Gegenstand der Erfindung sind diese neuen Ester der  
allgemeinen Formel I



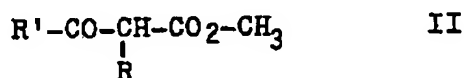
25

in der R einen im wesentlichen geradkettigen unsubstitu-

...

ierten Alkyl- oder Alkenylrest mit 4 bis 16 C-Atomen, R' einen Phenylrest oder die Gruppe R-CH<sub>2</sub>- und R'' die Gruppe -(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-)<sub>n</sub>CH<sub>3</sub> bedeuten, wobei n einen Mittelwert ganzer Zahlen darstellt und einen Betrag zwischen 5 und 20 aufweist. Weiterhin betrifft die Erfindung die Herstellung der Ester und deren Verwendung als schaumarme Tenside.

Die Ester (I) lassen sich analog zu literaturbekannten Verfahren durch Umesterung der entsprechenden, weitgehend bekannten Methylester der Formel II



mit den gewünschten, ebenfalls bekannten Alkoholen R''OH herstellen. Die Reaktion verläuft in wasserfreiem Medium in Anwesenheit von vorzugsweise alkalischen Katalysatoren, insbesondere Titan-tetraethylat bei 80 - 150 °C, wobei meist ohne Lösungsmittel im schwachen Vakuum gearbeitet wird und stöchiometrische Mengen der Komponenten oder ein geringer Überschuß der Alkohole R''OH eingesetzt werden. Diese Alkohole sind als technische Produkte verfügbar; ihre Herstellung erfolgt aus Methanol und Ethylenoxid unter Druck in Gegenwart von im allgemeinen alkalischen Katalysatoren. Durch den Einbau der langkettigen Alkohole R''OH gewinnen die Ester I eine sehr viel höhere Stabilität als die Methyl- oder Ethylester (R''=CH<sub>3</sub> oder C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).

Die Ester II (R' = R-CH<sub>2</sub>-) lassen sich in bekannter Weise (z.B. nach DE 709 227) durch Kondensation von zwei Mol Fettsäuremethylester herstellen. Diese Reaktion gelingt bei Fettsäuremethylestern mit 6 bis 10 C-Atomen im Säureteil (R = C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>) und mit Gemischen mehrerer, auch länger-kettiger Fettsäuremethylester auf technisch besonders

3334209

Patentanmeldung

D 6908

- 5 -  
- 1 -

3334209  
HENKEL KGaA  
ZR-FE/Patente

elegante Weise, nämlich ohne Lösungsmittel. Auch die Herstellung der Ester II mit  $R' = C_6H_5$  (z.B. analog zu E.E. Royals, J. Amer.Chem.Soc. 70, 489 (1948) ist lösungsmittelfrei möglich, selbst dann, wenn sehr langkettige Fettsäuremethylester als Reaktionspartner eingesetzt werden.

Auf dem genannten Weg sind die Ester I leicht und im guten Ausbeuten aus reichlich vorhandenen Rohstoffen zugänglich. Dies macht sie zusammen mit ihrer Stabilität und ihren grenzflächenaktiven Eigenschaften zu besonders interessanten Tensiden.

Als Anwendungsgebiete kommen für die erfindungsgemäßen Produkte nahezu alle Gebiete in Betracht, die den Einsatz grenzflächenaktiver Stoffe fordern. Ausgenommen sind lediglich Anwendungen in stark saurem (pH-Wert unter 2) und stark alkalischem Milieu (pH-Wert über 12), weil unter solchen Bedingungen Hydrolyse der Ester eintreten kann.

Die neuen Tenside zeigen gute Netz- und Emulgierwirkung und ein vorzügliches Reinigungsvermögen in wässriger, schwach alkalischer Lösung, das bei den Estern mit 8 bis 14 Ethylenoxideinheiten im Alkoholteil ( $n = 8$  bis 14) besonders ausgeprägt ist. Ein besonders überraschendes Merkmal ist aber die Schaumarmut ihrer wässrigen Lösungen, eine Eigenschaft, die überall dort sehr erwünscht ist, wo in diesen Lösungen zwangsläufig stark turbulente Strömungen auftreten, die Entwicklung von Schaum aber stören würde. Besonders vorteilhaft wirkt sich diese Eigenschaft daher bei der Anwendung im maschinellen Bereich aus.

...

B E I S P I E L E

A) Herstellung der Ester I

- 5 1. In einer Destillationsapparatur mit Rührer wurde eine Mischung aus 29,6 g (0,1 Mol) 2-Hexyl-3-oxo-decansäuremethylester (I,  $R = C_6H_{11}$ ,  $R' = C_7H_{15}$ ,  $R'' = CH_3$ ) und 54,8 g (0,12 Mol) Methylpolyglykol ( $CH_3(-O-CH_2-CH_2)_{10}-OH$ , MG 472,5) in Gegenwart  
10 von 0,8 g Titan-tetraäthylat als Katalysator auf 120 bis 130 °C erhitzt. Das entstehende Methanol destillierte im Wasserstrahlvakuum ab und wurde zur Kontrolle des Reaktionsfortganges in einer Kühlfalle aufgefangen. Der gewünschte Ester blieb zusammen mit  
15 dem geringen Überschuß an Methylpolyglykol als gelbliche klare Flüssigkeit zurück. Die Verseifungszahl (VZ) betrug 72 (VZ theor. = 78); der Trübungspunkt (Tp) des Esters in  $H_2O$  (nach DIN 53917, 6.1) lag bei 31 °C.

20 Auf gleiche Weise wie in Beispiel 1 wurden die als Beispiele 2 bis 7 aufgeführten Ester hergestellt. Reaktionsbedingungen und physikalische Daten sind in Tabelle 1 enthalten. Neben den dort aufgeführten Daten  
25 dienten IR- und  $^1H$ -NMR-Spektren zur Identifizierung der Endprodukte. In allen Fällen konnten die für substituierte  $\beta$ -Ketoester typischen Banden beobachtet werden:

30 IR (Film): 1715, 1745  $cm^{-1}$  (Keto- und Estergruppe für  $R' = R-CH_2$ ), 1685, 1735  $cm^{-1}$  (Keto- und Estergruppe für  $R' = C_6H_5$ ).

...

Tabelle 1: Darstellung der Ester I und ihre Eigenschaften

Beispiel Nr.	Ketoester I		Herstellbedingungen			Eigenschaften		
	R	R'	n	Ansatzgröße mol	Katalys. menge/g	t/°C	t/min.	VZ VZ <sub>th</sub> Tp(H <sub>2</sub> O)/°C
1	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	10	0,1	0,8	120 - 130	300	72 78 31
2	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	15	0,1	1,1	130	300	53 57 57
3	C <sub>10</sub> /C <sub>12</sub> *	C <sub>11</sub> /C <sub>13</sub> *	17	0,1	1,2	130	300	48 47 69
4	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	10	0,125	0,5	130	360	83 79 37
5	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	19	0,1	0,8	130	360	56 51 70
6	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	12	0,1	0,5	130	360	69 66 54
7	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	11	0,1	0,5	130	360	70 65 45

\* Ausgangsester durch Kondensation von 2 Mol Kokosmethylester (C<sub>12</sub>/C<sub>14</sub>) hergestellt.



3334209

Patentanmeldung  
D 6908

- 8 -

3334209  
HENKEL KGaA  
ZR-FE/Patente

## B) Schäumverhalten der Ester I

Das Schäumverhalten der Ester I wurde mit Hilfe der mechanisierten Lochscheiben-Schlagmethode nach DIN 53 902, Blatt 1, bestimmt. Das dazu verwendete Gerät lieferte die Firma Erhardt & Leimer, Augsburg. Alle Versuche wurden bei 30 °C in Wasser von 16 Grad deutscher Härte mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  als Elektrolyt durchgeführt. Als Vergleichsprodukte dienten zwei schaumarme nichtionische Tenside : Mul 4510, ein Produkt aus technischem Oleylalkohol und 10 Mol Ethylenoxid und Dobanol 45 - 7, ein Produkt aus einem synthetischen Alkohol mit 14 bis 15 C-Atomen und 7 Mol Ethylenoxid.

Tabelle 2 gibt die gefundenen Schaummengen in ml nach 30 sec Standzeit wieder. Aus den gefundenen Werten wird das im Vergleich zu den Standards zum Teil erstaunlich geringe Schäumvermögen der erfindungsgemäßen Tenside deutlich.

...

Tabelle 2: Schäumvermögen der Ester I  
(Schaummenge in ml nach 30 sec)

Tensidkonzentration/g/l: Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Konzentration/g/l:	0,25		0,375		0,5		0,75		1,0	
	0,75		1,125		1,5		2,25		3,0	
Ester nach Beispiel:										
A 1	20		30		30		30		40	
A 2	30		40		50		50		60	
A 3	30		40		50		50		60	
A 4	0		0		5		5		10	
A 5	10		10		10		20		30	
A 6	50		60		70		80		110	
A 7	30		40		50		50		50	
Mu1 4510	80		90		100		120		140	
Dobanol 45 - 7	70		80		90		100		120	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**